

⑫特許公報(B2)

昭58-17513

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和58年(1983)4月7日

C 09 J 3/14
C 08 F 212/08
218/08
220/30

7102-4J
7016-4J
6946-4J
7308-4J

発明の数 1

(全5頁)

I

2

⑤接着剤組成物

⑥特 願 昭52-121858

⑦出 願 昭52(1977)6月28日

⑧公 開 昭54-11149

⑨昭54(1979)1月27日

⑩特 願 昭52-76190の分割

⑪発 明 者 増原英一

東京都文京区本駒込二丁目5番10号

⑫発 明 者 中林宣男

松戸市小金原五丁目6番20号

⑬発 明 者 竹山守男

東京都世田谷区砧八丁目2番7号

⑭出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

⑮代 理 人 弁理士 山口和

⑯特許請求の範囲

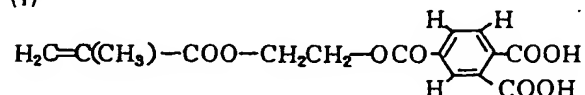
1 (A)4-メタクリロキシエチルトリメリット酸および、またはその酸無水物、(B)ビニル化合物、(C)遊離基発生剤および、または光増感剤を含有する接着剤組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸、またはその酸無水物とビニル化合物を主構成成分とする接着剤組成物に関する。

本発明で使用される4-メタクリロキシエチルトリメリット酸は次の構造式(I)で示される化合物であり、融点は111.9.5℃ないし120.0℃である。

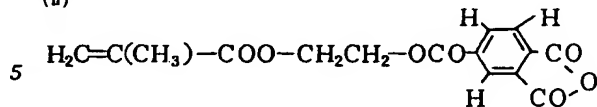
(I)



また、4-メタクリロキシエチルトリメリット

酸無水物は次の構造式(II)で示される化合物であり、融点は95.0℃ないし95.8℃である。

(II)



4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物は新規な化合物であり、例えば同一出願人の出願に係る特願昭52-76190号明細書に記載している方法などで調製できるが、好ましくは、ヒドロキシエチルメタクリレートと無水トリメリット酸クロリドの脱塩化水素反応、あるいはヒドロキシエチルメタクリレートと無水トリメリット酸との脱水反応により製造すること15 ができる。また、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸は、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物の水和により容易に製造できる。勿論、本発明方法において、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸と、その酸無水物とは混合20 して使用することもできる。

(A)4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物と(B)各種ビニル化合物とは(C)遊離基発生剤および、または光増感剤の存在により接着剤層を生成する。

25 (A)4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物と併用される(B)各種ビニル化合物としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート類、2,2-ビス(p-2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、2-シアノアクリル酸エステル、スチレン、ジビニルベンゼンなどがあげられ、それらは単独あるいは組合せて用30 いられる。中でもメチルメタクリレートとスチレンが好ましく使用される。

本発明において(A)4-メタクリロキシエチルト

3

リメリット酸またはその酸無水物と(B)各種ビニル化合物との使用割合は、接着剤の使用目的により変化させられるが、一般的には(A)4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物が(B)ビニル化合物との合計量に対し0.1ないし10モル%を占めるものが好ましい。

使用される(C)遊離基発生剤としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、アズビスイソブチロニトリルなどの各種過酸化物があげられるが、室温で接着させる場合にはトリ-*n*-ブチルポラン酸化物、ナフテン酸コバルト-メチルエチルケトンペルオキシドが特に好ましく使用される。

さらに、紫外線照射下に接着させる場合に使用される(C)光増感剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどがあげられる。

これらの使用量は(A)4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物と(B)ビニル化合物の合計量に対して0.1ないし5重量%程度である。

本発明の接着剤用組成物には、さらに他の添加剤、例えばカオリン、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、リン酸カルシウム、ガラスなどの無機質系粉末の充填剤、ワックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの粘着性付与剤、重合促進剤、重合調節剤、重合抑制剤などを配合することもできる。

本発明の接着剤は一般には溶剤を特に必要とせず、(A)4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物を(B)ビニル化合物に均一に溶解させた状態で使用方法によるのが好ましい方向である。しかしながら、(A)4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物を、ケトン、アルコールなどの溶剤に溶かし、その溶液をまず被着材に塗布し、溶剤を蒸発させた上に、(B)ビニル化合物を、(C)遊離基発生剤および、または光増感剤と共に塗布し、硬化接着させる方法も採用できる。

好ましい実施態様としては、例えば(A)4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物を、(C)トリ-*n*-ブチルポラン酸化物の存在下に、(B)メチルメタクリレートと室温で混合され、接着剤層を生成させる方法。同様に、(A)4-メタクリロキシ

4

エチルトリメリット酸無水物を少量の(C)ベンゾインメチルエーテルの存在下に、(B)メチルメタクリレートと紫外線照射により容易に接着剤層を生成させる方法などである。

なお、(B)ビニル化合物としてメチルメタクリレートを使用するに当つては、少量のポリメチルメタクリレート粉末の共存下に、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物とメチルメタクリレートを混合させたものが接着層の生成が早く、好ましい結果を与える。

本発明の(A)4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物と(B)ビニル化合物を含む接着剤は、極めて接着性に富み、特に耐水耐久性にすぐれており、各種用途に使用できる。中でも、歯牙用、金属用および塗料の下塗りに好適なものである。

従来歯牙用接着剤としてメチルメタクリレート重合体、メチルメタクリレートと2,2-ビス(p-2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパンのようなビニル化合物との共重合体が知られているが、これらは歯牙に対する接着力が不十分なため、歯牙をあらかじめ強い酸で処理してから使用されていた。これに対し本発明の4-メタクリロキシエチルトリメリット酸またはその酸無水物とメチルメタクリレートとの接着剤は歯牙に対する接着力が充分大きいため従来のような強い酸処理を必要とせず、歯牙治療の省力化ならびに歯牙表面の酸による溶解損失防止に寄与するところ大である。

実施例 1.

牛の前歯唇面を、 $\phi 6/0$ エメリーペーパーで良く研磨し、表面を平滑にした後、直径5.4mmの円孔のあいたセロファンテープ(約13mm×13mm)をはつた。円孔に、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物の5%アセトン溶液を小筆を用いて2回塗布した後、重合開始剤としてトリ-*n*-ブチルポラン酸化物を含むメチルメタクリレート溶液に少量のポリメチルメタクリレート粉末を添加したものを別の小筆を用いて塗布し、メチルメタクリレートを室温重合して、アクリル棒(直径5mm)を牛歯に接着させた。1時間経過後、セロファンテープをはがし、アクリル棒が接着したままの牛歯を37℃水中に24時間浸漬した。水中から牛歯を取り出した後、島津オートグ

5

ラフIM-500型を用い、引張り速度2mm/分で、牛歯とアクリル棒のはく離を行い、はく離力を測定した。はく離力は34.6%であつた。

比較例 1.

実施例1.の接着力測定(2)における4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物の5%アセトン溶液による塗布を省略する以外は実施例1.を繰返した。はく離力は0%であつた。

実施例 2.

前記のように表面を平滑にし、円孔のあいたセロファンテープをはつた牛歯の円孔に、重合開始剤としてトリ-n-ブチルボラン酸化物を含むメチルメタクリレート95重量%と4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物5重量%との混合物に少量のポリメチルメタクリレート粉末を添加して小筆を用いて塗布し、室温で共重合して、アクリル棒を牛歯に接着させた。1時間経過後セロファンテープをはがし、アクリル棒が接着したままの牛歯を37℃水中に24時間浸漬した。水中から牛歯を取り出した後、前記同様にはく離力を測定した。はく離力は56.8%であつた。

比較例 2.~4.

実施例2.の接着力測定において、メチルメタクリレート95重量%と4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物5重量%との混合物の代りに、第1表に示す混合物を用いる以外は、実施例2.を繰返した。はく離力はいずれの場合も0%であつた。

第 1 表

| | 接着剤組成(重量%) | はく離力(%) |
|--------|--|---------|
| 実施例 2. | { 4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物 メチルメタクリレート | 5 95 |
| 比較例 2. | メチルメタクリレート | 100 |
| 3. | { Bis-GMA* メチルメタクリレート | 5 95 |
| 4. | { HNPA** メチルメタクリレート | 5 95 |

595

* 2,2-ビス(p-2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロキシプロポキシフェニル)

6

プロパン

** 2-ヒドロキシ-3-β-ナフトキシプロピルメタクリレート

実施例 3.

実施例1.の接着力測定において、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物の5%アセトン溶液の代りに、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸の5%アセトン溶液を用いる以外は実施例1.を繰返した。はく離力は30.8%であつた。

実施例 4.

実施例2.の接着力測定において、メチルメタクリレート95重量%と4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物5重量%との混合物の代りにメチルメタクリレート95重量%と4-メタクリロキシエチルトリメリット酸5重量%との混合物を用いる以外は実施例2.を繰返した。はく離力は40.6%であつた。

実施例 5.

実施例1.のはく離力測定において、ビニル化合物としてBis-GMA2対トリエチレングリコールジメタクリレート1(重量比)の混合物を用い、混合物に対して0.5重量%のベンゾインメチルエーテルを添加し、よく溶解させた粘性液状物を、牛歯表面円孔内に薄く塗布してから、その上に紫外線を1分間照射し硬化させた。さらにその硬化層とアクリル棒とをメチルメタクリレート系接着剤でつけた。実施例1.と同様に24時間浸漬後のはく離力は45.8%であつた。

比較例 5.

4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物の5%アセトン溶液による塗布を省略する以外は実施例5.を繰返した。はく離力は3.2%であつた。

35 実施例6.、比較例6.

約1cm×1cmの平面をもつた金属片の平面を、No.1.エメリーペーパーでよく研磨し、一定の平滑な表面状態とし、そこに直径5.4mmの円孔のあいたセロファンテープ(約1cm×1cm)をはつた。円孔に遊離基発生剤として混合物に対して8重量%のトリ-n-ブチルボラン酸化物を含むメチルメタクリレート95重量%と4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物5重量%との混合物に、少量のポリメチルメタクリレート粉末を添加

7

して、小筆を用いて塗布し、直径5mmのアクリル棒をその上に垂直に保持固定して、室温で硬化接着させる。1時間経過後、セロファンテープをはがし、アクリル棒が接着したままの金属片を、37℃水中に浸漬した。必要日数経過後水中から取り出し、島津オートグラフIM-500型を用い引張り速度2mm/分で金属片とアクリル棒のはく離を行ない、はく離力を測定した。

比較例として4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物を用いず、メチルメタクリレートのみで実施例6.と同様にした場合のはく離力を測定した結果を第2表に併示した。

第2表

| | 金属片 | 浸漬日数(日) | はく離力(%) |
|-----|-----------|---------|----------|
| 実施例 | サンコリウム | 2 | 145.9以上* |
| | | 30 | 185.6以上* |
| | サニリウム | 6 | 103.1以上* |
| | 真ちゅう | 4 | 121.4 |
| | 金-銀-パラジウム | 30 | 76.9 |
| | 銀合金 | 1 | 190.0以上* |
| 比較例 | サンコリウム | 2 | 22.8 |
| | サニリウム | 2 | 67.7 |

注 サンコリウム：歯科鑄造用コバルト-クロム合金（三金工業製）

サニリウム：歯科鑄造用ニッケル-クロム合金（三金工業製）

金-銀-パラジウム：金12%、パラジウム20%、銀57.8%、銅9.9%

銀合金：銀60%、錫25%、銅10%、パラジウム1%

*印：はく離力測定で接着剤層またはアクリル棒部分が破壊した。

実施例7、比較例7.

実施例6.の方法に従い、アクリル棒を接着した銅片を37℃の水に1日浸漬後、4℃の水と60℃の水とに交互に各1分間ずつ60回、計2時間浸漬してからはく離力を測定したところ、149.3%でアクリル棒部分が破壊した。

4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物を併用しないで、メチルメタクリレートのみで実施例7と同様にしたところ、はく離力は37.6%であった。

8

実施例8、比較例8.

実施例7.および比較例7.の方法と同様にしてステンレス鋼(SUS304)とアクリル棒との接着物のはく離力を測定したところ、それぞれ105%と10%であった。

実施例9.

あらかじめBis-GMA63対トリエチレングリコールジメタクリレート32対4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物5(重量比)とかなる混合液を調製し、混合液に対し0.5重量%のベンゾイルペルオキシドを添加し、均一に溶解させる。前記粘性液状物を厚さ1mm、幅10mm、長さ100mmのSUS304板表面に塗布した後、表面をセロファン紙で軽く覆って、70℃恒温槽中に3時間保持して、接着剤層を形成させる。その上に、少量の染料(オイルレッド)を含んだポリメチルメタクリレートの塩化メチレン溶液を塗布した後、塩化メチレンを蒸発させ、着色層を形成させる。そのように処理したSUS304板を、50℃水中に1か月間浸漬させた。水分を拭いた後、着色層にセロテープを貼ってからSUS板を固定してセロテープを勢いよくはがしたが、着色層はSUS板に保持されたままであった。

比較例9.

接着剤層を形成させることなく、実施例9.と同様の操作で、SUS板に着色層を形成させ、50℃水中に1日間浸漬させたのみで、セロテープをはがしたところ、着色層は容易にSUS板からはがれてしまった。

実施例10、比較例10.

スチレン95重量%、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物5重量%、ベンゾイルペルオキシド0.5重量%を混合し、混合物を直径5mmの円孔のあいたセロハン紙をはったSUS板に小筆を用い塗布した。この上に直径5mmのアクリル棒の下端を平滑にしたものをのせ、オートクレーブ中120℃、4%Gで20分間加熱し接着させた。はく離力は14%であった。

4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物を用いない場合はく離力は8%であった。

実施例11、比較例11.

酢酸ビニル90重量%に4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物10重量%とベンゾイルペルオキシド0.5重量%を溶解し、モノマー液

9

をつくつた。直径1cmの試験管にSUS針金を垂直に入れ、針金の下端から1cmだけ浸るようにモノマー液を入れ、封管した。これを100℃の油浴中で1時間加熱重合後、試験管を割つて針金が入った硬化生成物を取り出した。

タイヤコードの接着力測定の際の引抜き試験に

10

準じて、万能引張り試験機を用い、針金をつかみ具でつかみ、硬化生成物中からのステンレス針金の引抜きテストを行つた。引抜き力は78kgであつた。

5 4-メタクロキシエチルトリメリット酸無水物を用いない場合の引抜き力は57kgであつた。